Die katalytische Reduktion von Nitro- und Cyanderivaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Henry Vogler
aus Saarbrücken (Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Die katalytische Reduktion von Nitro- und Cyanderivaten

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Henry Vogler
aus Saarbrücken (Deutschland)

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *H. Rupe* und Dr. *Fr. Fichter*.

Basel, den 25. Mai 1925.

Prof. Dr. **A. Hagenbach.**
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINER LIEBEN FRAU
IN DANKBARKEIT GEWIDMET

Digitized by the Internet Archive
in 2026

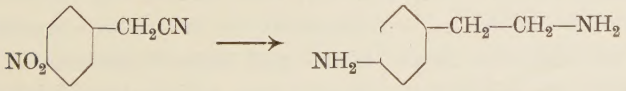
https://archive.org/details/IA41548825_0101

Die katalytische Reduktion von Nitro- und Cyanderivaten.

Theoretisches.

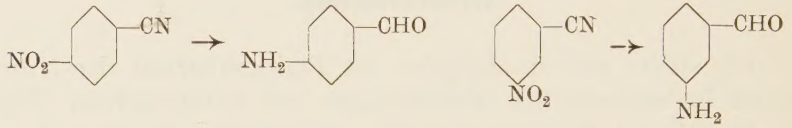
Ich stellte mir die Aufgabe, die Reduzierbarkeit der *Nitrogruppe* in aromatischen Verbindungen auf katalytischem Wege mit Nickel und Wasserstoff unter gewöhnlichem Druck und bei Zimmertemperatur zu studieren. Als einfachstes Beispiel wählte ich das *Nitrobenzol*. Die Nitrogruppe wird äusserst schnell und quantitativ zur *Aminogruppe* reduziert und zwar gleichgültig, ob im Benzol noch Substituenten vorhanden sind, wie -CN, $-NH_2$, oder Seitenketten mit endständiger Cyangruppe. Irgendwelchen Einfluss üben genannte Substituenten auf die Nitrogruppe nicht aus.

Gerade umgekehrt liegt der Fall bei der *Cyangruppe*. Hier konnte ich feststellen, dass, wie z. B. beim *o-* und *p-Nitrobenzylcyanid* gezeigt wird, es nicht gleichgültig ist, ob ein Derivat in der o- oder p-Verbindung vorliegt. Die Stellung der Substituenten übt hier einen sehr grossen Einfluss auf die Reduktion aus. Während beim o-Nitrobenzylcyanid nur die Nitrogruppe reduziert wird, lässt sich bei der p-Verbindung auch die Cyangruppe in das betreffende primäre Amin überführen.

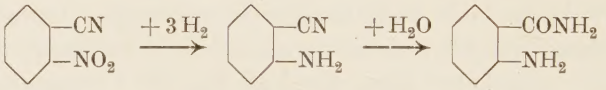


Noch komplizierter gestaltet sich die Reduktion der drei stellungsisomeren *Nitrobenzonitrile*. Die Wasserstoffaufnahme verläuft analog den oben erwähnten o- und p-Nitrobenzyl-cyaniden, anfangs sehr gut, und wir haben allen Grund anzunehmen, dass hierbei lediglich oder doch wenigstens in überwiegendem Masse

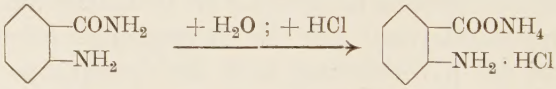
die Nitrogruppe zuerst hydriert wird. Wenn nämlich die dazu erforderliche Menge Wasserstoff absorbiert worden ist, geht die weitere Absorption bedeutend langsamer vor sich, und es ist in allen Fällen unbedingt nötig, zu aktivieren oder frischen Nickelkatalysator zuzusetzen, um die Reduktion zu Ende zu führen. Keines der drei Nitrobenzonitrile liefert ein Diamin. Die p- und m-Verbindung verhalten sich analog, indem sie als einziges Endprodukt nach 80—85-proz. Wasserstoffaufnahme den entsprechenden *p*- und *m-Aminobenzaldehyd* liefern.



Beim o-Nitrobenzonitril hingegen erleidet die Cyangruppe eine unvollständige Verseifung, indem durch Anlagerung von einer Molekel Wasser an das Nitril das *Amid* der *Anthranilsäure* gebildet wird.



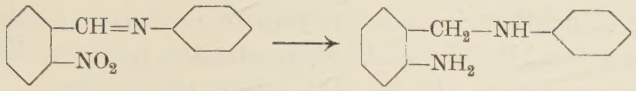
Dieses erleidet durch Behandeln mit Salzsäure eine weitere Verseifung, wobei es zuerst in die Carbonsäure und dann in ihr Ammoniumsalz übergeht.



Durch Behandeln mit starkem Alkali gelingt es, die Verseifung zu einer vollständigen zu gestalten, wobei die Anthranilsäure selbst erhalten wird.

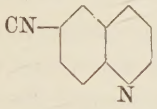
Im allgemeinen werden *Schiff'sche Basen* auf katalytischem Wege äusserst leicht und quantitativ in sekundäre Amine übergeführt, wie das von *Rupe, Hodel* und *Glenz*[1]) untersucht worden ist. Auch die Schiff'sche Base, aus o-Nitrobenzaldehyd plus Anilin, das *o-Nitrobenzylidenanilin,* lagert sehr leicht Wasserstoff an die Doppelbindung an, unter Bildung der sekundären Base, des *o-Aminobenzylanilin.*

[1]) Helv. **6**, 874, 879 (1923).



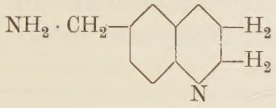
Zweifelsohne absorbieren sowohl Doppelbindung als auch Nitrogruppe gleichzeitig und ungefähr gleich rasch, denn der schnelle Abfall in der Wasserstoffaufnahme vollzieht sich erst, wenn 90 bis 100% aufgenommen sind.

Des weiteren gelang die Hydrierung von *p-Cyanchinolin.*



Die Ablesungen weisen darauf hin, dass wahrscheinlich zwei Reduktionen von ungleicher Schnelligkeit vor sich gehen. Zuerst haben wir eine regelmässige, in gleichen Zeiten fast konstante Wasserstoffaufnahme, dann eine plötzliche Steigerung auf das dreifache mit nachfolgendem allmählichem Abfall. Der Reduktionskörper ist das

6-Aminomethyl-2,3-Dihydrochinolin,



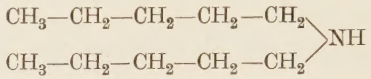
was sich aus der Analyse des Dioxalates ergibt. Neben der Reduktion der Cyangruppe fand also auch eine Wasserstoffanlagerung an den Chinolinkern statt.

Endlich wurde noch versucht, die aliphatischen Nitrile, das *Aethylcyanid* (*Propionitril*) und das *n-Butylcyanid* (*n-Valeronitril*) zu reduzieren. Beim ersteren, obwohl 32% Wasserstoff verschluckt wurden, liess sich kein basischer Körper isolieren, wohl aber das Ausgangsmaterial in ca. 70-proz. Ausbeute zurückgewinnen. Zu erwähnen ist hier, dass der Nickelkatalysator nach beendigter Reduktion eine weissliche Färbung angenommen hatte, eine Beobachtung, die in unserem Laboratorium nur im Falle des β-Naphtonitrils[1]) gemacht wurde, indem nämlich dort der Katalysator seine Farbe, anfänglich schwarz, mit einer erdgrauen vertauschte.

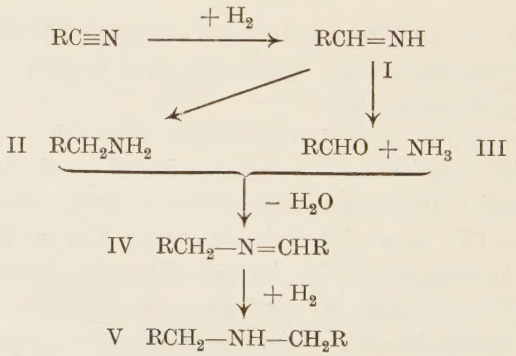
[1]) *Rupe* und *Becherer*, Helv. **6**, 889 (1923).

Die Reduktion des n-Butylcyanides liess nach Analogie mit derjenigen von i-Butylcyanid[1]) keine primäre, hingegen die sekundäre Base erwarten. In der Tat erhielt ich so das

n-Di(amyl)amin.



An den vorerwähnten Versuchen wurde erneut bestätigt, dass die katalytische Reduktion der Cyangruppe ganz nach den von *Rupe* und *Hodel*[2]) gegebenen Reaktionsgleichungen verläuft. Das Nitril lagert an die dreifache Bindung eine Molekel Wasserstoff an unter Bildung des *Aldims I.* Durch weitere Reduktion gelangt man zur *primären Base II*, wie dies im Falle des p-Nitrobenzylcyanides stattfindet. Oder das vorliegende Aldim erleidet durch Wasseraufnahme eine Verseifung in *Aldehyd III* und Ammoniak, was bei m- und p-Nitrobenzonitril erhalten wird. In weiterem Verlauf verbindet sich der Aldehyd mit der primären Base zu einer *Schiff'schen Base IV*, die aber in Lösung sofort und glatt (o-Nitrobenzalanilin gibt o-Aminobenzylanilin) zur *sekundären Base V* reduziert wird. Das n-Butylcyanid liefert in quantitativer Ausbeute n-Di(amyl)amin.



[1]) *Rupe* und *Hodel*, Helv. **7**, 1023 (1924).
[2]) Helv. **6**, 866 (1923).

Experimentelles.

Reduktion von Nitrobenzol.

Dieser Versuch wurde deshalb ausgeführt, weil bisher nach dieser Methode noch kein Nitrokörper reduziert worden war.

20 gr frisch destilliertes Nitrobenzol wurden in 250 cm^3 Alkohol, 250 cm^3 Wasser und 90 cm^3 Essigester gelöst und nach Zusatz von 40 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. Die Aufnahme erfolgte anfangs sehr rasch und kam allmählich abnehmend (in je 5 Minuten von ca. 800 auf 300 cm^3) in 2 Stunden zum plötzlichen Stillstand, nachdem 11,7 Lit. verbraucht worden waren. Nach der Theorie sind 11,7 Lit. erforderlich, somit wurden 100% Wasserstoff angelagert.

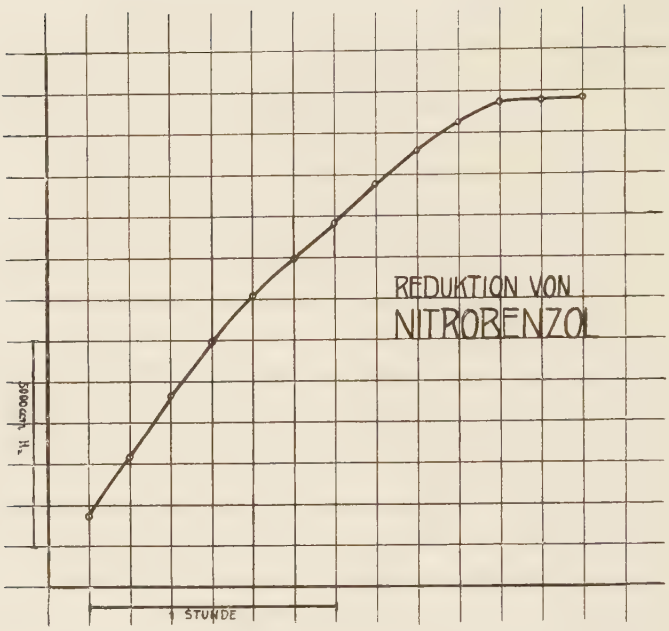
Zeit in Minuten . .	10	20	30	40	50	60	70
Aufgen. cm^3 i. d. Zeiteinheit	1750	1600	1530	1300	1100	910	830
Total	1750	3150	4680	5980	7080	7990	8820

Zeit in Minuten . .	80	90	100	110	120	130
Aufgen. cm^3 i. d. Zeiteinheit	950	750	730	470	30	10
Total	9770	10520	11250	11720	11750	**11760**

Es mag hierbei erwähnt werden, dass während der Reduktion eine Erwärmung der Flüssigkeit eintrat, eine Beobachtung, die bei unsern bisher im hiesigen Laboratorium ausgeführten Versuchen nie gemacht wurde.

Beim Öffnen der Flasche machte sich der intensive Geruch nach Anilin bemerkbar. Ferner ergab eine kleine Probe der Reaktionsflüssigkeit, abfiltriert und ausgeäthert, nach dem Verdampfen des Äthers in einer alkoholisch-wässrigen Lösung starke Chlorkalkreaktion, die erst nach längerem Stehen verschwand.

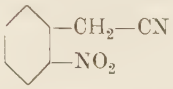
Hierauf wurde die Reduktionsflüssigkeit mitsamt dem Nickelkatalysator der Wasserdampfdestillation unterworfen, wobei Anilin



überging. Nach zwei Stunden war die übergehende Flüssigkeit klar, aber trotzdem liess sich im Kolbeninhalt immer noch ein deutlicher Anilingeruch konstatieren. Aus diesem Grunde wurde im Extraktionsapparat erschöpfend ausgeäthert und die Ätherlösung zu dem Wasserdampfdestillat in den Scheidetrichter hinzugefügt. Nach dem Abdekantieren und Trocknen des Äthers über geglühtem Magnesiumsulfat, sowie Abdampfen des ersteren, blieb im Kölbchen ein braungelbes Öl zurück. Dieses wurde destilliert und ging unter gewöhnlichem Druck bei konstanter Temperatur von 185° als *Anilin* über.

Aus 20 gr Nitrobenzol erhielt ich so auf diese Weise 14,5 gr Anilin, was einer Ausbeute von rund 94% entspricht.

Reduktion von o-Nitrobenzylcyanid.



Ein typisches Beispiel vom Einfluss einer orthoständigen Aminogruppe auf den Cyanrest einer Seitenkette bildet die

katalytische Reduktion von o-Nitrobenzylcyanid[1]). Während ich bei der analogen p-Verbindung die Cyangruppe glatt hydrieren konnte, verhielt sich diese beim o-Nitrobenzylcyanid gegen Wasserstoff vollständig passiv. Trotz Anwendung aller bisher erprobter Hilfsmittel, wie z. B. Aktivieren des Katalysators mit Luft oder Zusatz von neuen Mengen Nickelkatalysator, gelang es mir nicht, die Reduktion über 62% der Theorie zu steigern.

Der Ansatz bestand aus: 2 gr o-Nitrobenzylcyanid, 100 cm³ Alkohol, 50 cm³ Wasser, 50 cm³ Essigester und 5 gr Nickelkatalysator. Die Theorie verlangt 1,48 Lit. Wasserstoff. Aufgenommen wurden 0,92 Lit., mithin sind 62% der Theorie angelagert worden. Diese Wasserstoffmenge entspricht genau derjenigen, welche für die Hydrierung der Nitrogruppe erforderlich ist. Ich habe die Reduktion dreimal wiederholt, und immer wieder ergab die Wasserstoffaufnahme, dass nur die Nitrogruppe angegriffen worden war.

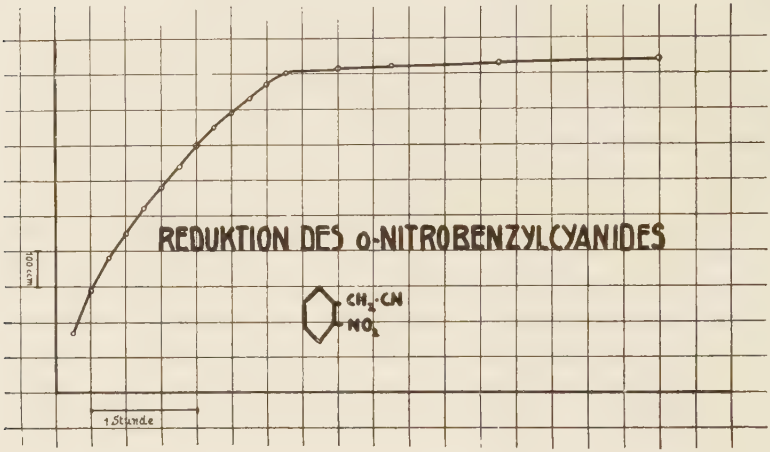
Zeit in Minuten . .	10	20	30	40	50	60
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	170	120	90	70	70	60
Total	170	290	380	450	520	580

Zeit in Minuten . .	70	80	90	100	110	120
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	60	60	50	40	40	40
Total	640	700	750	790	830	870

[1]) Nach *Bamberger*, B **19**, 2635 (1885), o-Nitrobenzylchlorid plus Kaliumcyanid durch Kochen in alkoholischer Lösung. Die Ausbeute ist aber eine sehr schlechte. Schwach gelb gefärbte, nadelförmige Krystalle vom Smp. 83°.

In guter Ausbeute lässt sich das o-Nitrobenzylcyanid nach der von *Pschorr* und *Hoppe* B. **43**, 2543 (1911), angegebenen Methode darstellen. In eine Suspension von 60 gr. gepulv. PCl_5 in 240 cm³ Äther trägt man innerhalb 1 Stunde 60 gr o-Nitrophenylessigsäure in kleinen Portionen ein. Nachdem das PCl_5 verschwunden ist, lässt man noch einige Zeit stehen, dampft im Vakuum bei 30° ab, nimmt das zurückbleibende, allmählich erstarrende Chlorid der Nitrophenylessigsäure in einem Gemisch von 300 cm³ Benzol und 400 cm³ Äther auf und leitet NH_3-gas ein. Der sich ausscheidende Niederschlag wird abgesaugt und nach dem Waschen mit Äther in 300 cm³ Wasser suspendiert. Dabei bleibt das Amid in 90-proz. Ausbeute zurück. Die Umwandlung in das Nitril gelingt sehr leicht durch Destillation mit PCl_5 oder Thionylchlorid, indem man das trockene Amid unter Ausschluss von Feuchtigkeit etwa ½ Stunde auf dem Wasserbad erwärmt und dann nach Zusatz von Benzol während 5 Stunden am Rückflusskühler kocht. Nach Filtration und Abdampfen nimmt man den Rückstand mit Alkohol auf, aus welchem sich beim Abkühlen das Cyanid in feinen Nadeln vom Smp. 84° abscheidet.

Zeit in Minuten . .	130	160	190	250	340
Aufgen. cm^3 i. d. Zeiteinheit	30	10	10	10	10
Total	900	910	920	930	**940**



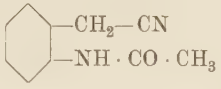
Die Hydrierung verlief sehr gut und war nach etwas mehr als zwei Stunden beendet. Beim Öffnen der Schütteflasche konnte kein Ammoniakgeruch nachgewiesen werden, ein sicheres Zeichen dafür, dass die Cyangruppe nicht angegriffen wurde. Die Flüssigkeit, welche gegen Lackmus neutral reagierte, verhält sich äusserst unbeständig und färbt sich nach kurzem Stehen an der Luft schwarzgrün. Nach dem Abfiltrieren vom Katalysator und Eindampfen der Lösung hinterblieb eine schwarzviolette Masse, die sich in Alkohol wohl löst, aber daraus trotz Kochen mit Tierkohle weder farblos noch krystallin erhalten werden konnte. In Salzsäure ist die Substanz mit intensiv roter Farbe löslich und hinterlässt beim Eindampfen ein schmieriges, dunkles Produkt. Mit Oxalsäure trat keine Fällung ein. Von der Isolierung der freien Base oder deren Chlorhydrat musste ich absehen und versuchte ein Acetylderivat herzustellen, was auf folgendem Wege gelang. Die Hydrierungsflüssigkeit wurde nach beendigter Reduktion sofort in eine Essigsäureanhydridlösung vom Nickelkatalysator abfiltriert, der Katalysator gut ausgewaschen, und dann das gesamte Filtrat im Vakuumexsiccator völlig abgedunstet.

Dabei resultierte ein dunkelvioletter, krystalliner Rückstand, welcher solange mit Tierkohle gekocht wurde, bis die Flüssigkeit wasserhell durchs Filter ging, was nach 6—7maliger Operation der Fall war. Aus der eingeengten, erkalteten Lösung schieden sich farblose, radiär angeordnete Nadeln ab, die bei 120° schmelzen und sich in Alkohol und Essigester leicht, in Wasser etwas schwerer lösen. Die Ausbeute betrug 1,97 gr.

0,005506 gr Subst. gaben 0,01394 gr CO_2 und 0,002879 gr H_2O
$C_{10}H_{10}N_2O$ Ber. C 68,96 H 5,74%
Gef. „ 69,08 „ 5,85%

0,1973 gr Subst. gaben 27,1 cm³ N_2 (11°, 737 mm)
$C_{10}H_{10}N_2O$ Ber. N 16,09 Gef. 16,01%

Es handelt sich also um das *Monoacetylderivat* des *o-Aminobenzylcyanides*, von der Formel:



Die gefundenen und oben beschriebenen Eigenschaften stimmen mit den Angaben von *Salkowski*[1]) überein, der die vorliegende Base bei der Reduktion von o-Nitrobenzylcyanid mit Zinn und Salzsäure erhielt.

Reduktion von p-Nitrobenzylcyanid.

Im Gegensatz zum o-Nitrobenzylcyanid lässt sich bei der p-Verbindung die Cyangruppe ziemlich gut hydrieren, und es entsteht hierbei ausschliesslich die primäre Base. Ich habe die Reduktionen bei verschiedenen Konzentrationen der Lösung vorgenommen, aber in allen Fällen war nur die primäre Base als Endprodukt zu erhalten.

Ansatz: 20 gr p-Nitrobenzylcyanid[2]), 300 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester, 150 cm³ Wasser und 40 gr Nickelkatalysator. Beim

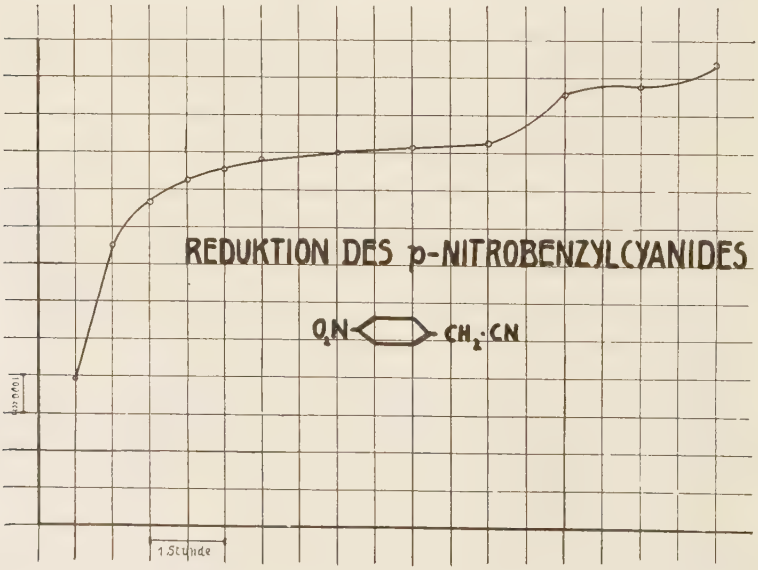
[1]) B. **17**, 508 (1884).

[2]) Nach *Gabriel*, B. **14**, 2342 (1881), durch Eintragen von 1 Teil Benzylcyanid in 9 Teile rauchende Salpetersäure bei starker Kühlung und Eingiessen des Reaktionsproduktes in viel Wasser.

Schütteln mit Wasserstoff erfolgte in den ersten 90 Minuten eine befriedigende Aufnahme. Dann liess die Absorption immer mehr nach, weshalb ich versuchte, durch Aktivieren mit Luft die Reduktion wieder etwas lebhafter zu gestalten, was aber wenig Erfolg hatte. Daher wurden nach einer Wasserstoffaufnahme von rund 10 Liter wieder 15 gr frischer Katalysator zugesetzt, später bei erneutem Nachlassen aktiviert, und so gelang es, die Aufnahme in total 9 Stunden auf 12,4 Lit. zu bringen. Da die Theorie 14,8 Lit. erfordert, wurden demnach 81% Wasserstoff angelagert.

Zeit in Stunden . .	½	1	1½	2	2½	3
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	3940	3560	1150	560	330	270
Total	3940	7500	8650	9210	9540	9810

Zeit in Stunden . .	4	5	6	7	8	9
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	170	150	150	1250[1])	180	640[1])
Total	9980	10130	10280	11530	11710	**12350**



[1]) Aktivieren mit Luft.

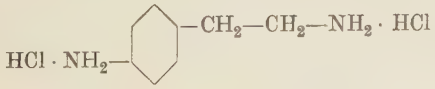
Beim Öffnen der Flasche war kein Geruch nach Ammoniak zu konstatieren, die Flüssigkeit reagierte gegen Lackmus alkalisch. Nachdem der Nickelkatalysator abfiltriert und wie üblich, mit Alkohol und Ester tüchtig ausgewaschen war, wurde das Filtrat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Hierbei ging aber nur das Alkohol-Essigestergemisch über, was durch Ansäuern und Eindampfen des Destillates leicht festgestellt werden konnte. Im Kolben hinterblieb eine klare, wässrige Lösung, aus welcher beim Schütteln mit Äther nur eine sehr geringe Menge eines braunen Öles zu erhalten war. Bei Zusatz von konzentrierter Alkalilauge zeigte die Lösung eine schwache Trübung, ein fester Körper wurde daraus nicht abgeschieden. Daher säuerte ich den Kolbeninhalt mit Salzsäure an und dampfte die salzsaure Lösung auf ein kleines Volumen ein. Nachdem mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht war, wurde die Base während 3½ Tagen im Extraktionsapparat ausgeäthert. Aus dem mit Pottasche getrockneten Äther liessen sich 12 gr eines gelbbraunen, schwach basisch riechenden Öles gewinnen, welches leicht in Alkohol, viel schwerer aber in Äther löslich ist. Dasselbe zieht an der Luft rasch Kohlensäure an. Es destilliert unter 13 mm Druck bei 147—149° als farbloses Öl über, das aber an der Luft nach kurzem Stehen eine rotbraune Farbe annimmt. Mit verdünnter Salzsäure bildet es ein schwach gelblichweisses, krystallines und in Wasser sehr leicht lösliches Chlorhydrat, welches aus warmem, verdünntem Alkohol umkrystallisiert und in feinen Nädelcheln erhalten wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 280°. Um einer Zersetzung der Base vorzubeugen, führte ich diese in das beständige Chlorhydrat über.

Analysen:

0,2312 gr Subst. gaben 0,3901 gr CO_2 und 0,1364 gr H_2O
0,1974 gr Subst. gaben 0,2702 gr AgCl

$C_8H_{12}N_2 \cdot 2\,HCl$	Ber. C 45,93	H 6,69	Cl 33,97%
	Gef. „ 46,02	„ 6,60	„ 33,84%

Es handelt sich also um das *Chlorhydrat* des *p-Aminophenyläthylamins*. Formel:



Reduktion von p-Nitrobenzonitril.

Die Hydrierung des p-Nitrobenzonitrils[1]) verläuft in analoger Weise wie die der entsprechenden m-Verbindung.

Ich musste mich bei dieser Reduktion wegen der Schwerlöslichkeit des Ausgangsmaterials eines kleinen Hilfsgriffes bedienen, der darin bestand, dass zunächst bis zu einer Wasserstoffaufnahme von 9.2 Lit. in einem Alkohol-Essigestergemisch hydriert wurde. Dann fügte ich zu der Hydrierungsflüssigkeit noch 250 cm³ Wasser hinzu. Dies hatte zur Folge, dass die Absorption, welche ohne Wasser ins Stocken geraten war, wieder gleichmässig weiterging. Dadurch war es möglich, die absorbierte Wasserstoffmenge auf 14,12 Lit zu steigern, was im vorliegenden Fall 87% der Theorie beträgt.

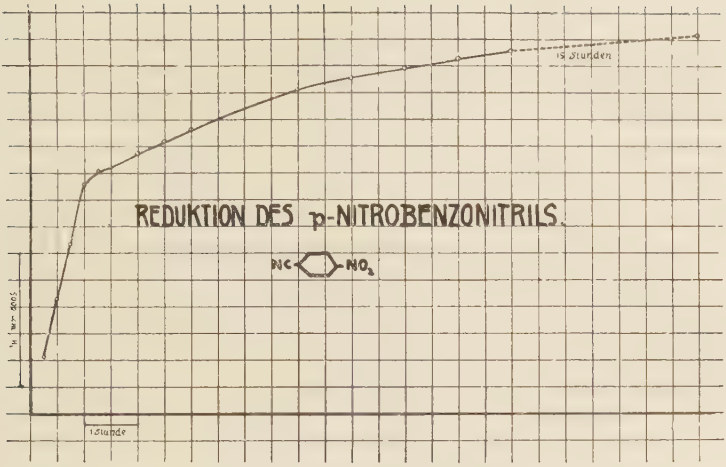
Ansatz: 20 gr p-Nitrobenzonitril, 300 cm³ Alkohol, 300 cm³ Essigester und 50 gr Nickelkatalysator. Ausserdem nach einer Wasserstoffabsorption von 9,2 Lit. noch 250 cm³ Wasser.

Die Hydrierungsdauer betrug insgesamt 24 Stunden. Die einzelnen Phasen sind aus nachstehender Tabelle genau ersichtlich.

Zeit in Stunden . .	¼	½	¾	1	1½	2	2½
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	2150	2140	2090	2180	850	550	420
Total	2150	4290	6380	8560	9210	9760	10180

Zeit in Stunden . .	3	5	6	7	8	9	24
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	440	1470	430	390	380	270	560
Total	10620	12090	12520	12910	13290	13560	**14120**

[1]) Durch 18-stündiges Erhitzen von p-Nitrotoluol mit einem Chromschwefelsäuregemisch erhält man in fast quantitativer Ausbeute die p-Nitrobenzoësäure. Diese wird durch 5-stündiges Erhitzen auf 70° mit PCl_5 in das p-Nitrobenzoylchlorid übergeführt. Hierauf giesst man das gebildete Säurechlorid langsam in stark gekühltes, konzentriertes Ammoniak, wobei sich das Säureamid sofort als feste Krystallmasse abscheidet. Durch Destillation erhält man in Gegenwart von P_2O_5 das p-Nitrobenzonitril, welches sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren lässt. Vergl. *Fischer*, A. **127**, 137 (1863); *Beilstein* A. **128**, 257 (1863); *Beilstein*, A. **132**, 143 (1864); *Engler*, A. **149**, 298 (1869).



Ich nehme auch hier an, wie bei allen Reduktionen von Nitro-Cyanverbindungen, dass zuerst die Nitrogruppe hydriert wird.

Nach beendigter Reduktion war ein schwacher Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar. Die Flüssigkeit erwies sich gegen Lackmus als schwach alkalisch. Sie wurde mit dem Katalysator der Wasserdampfdestillation unterworfen. Nach dem Alkohol und Ester destillierte aber nichts Basisches über, was leicht durch Ansäuern und Eindampfen des Destillates festgestellt werden konnte. Der Katalysator wurde vom Kolbeninhalt abfiltriert und nach bekannter Weise gereinigt, dann das gesamte wässrige Filtrat salzsauer gemacht, wobei die Lösung eine intensiv rote Farbe annahm. Zwecks Entfernung ev. nichtbasischer Körper wurde ausgeäthert. Es war aber nach Verjagen des Äthers kein Rückstand zu erhalten.

Hierauf wurde die salzsaure Lösung auf dem Wasserbad stark eingeengt, mit konzentrierter Natronlauge stark alkalisch gemacht und während 4½ Tagen extrahiert. Durch langsames Abdestillieren des Äthers auf dem Wasserbad hinterblieb eine dunkelrotgefärbte, schmierige Substanz, die nach kurzem Stehen feste Form annahm. In frischem Zustande löst sie sich in heissem Wasser gut auf und scheidet sich beim Abkühlen als blutroter, gallertartiger Niederschlag daraus ab. Nach eintägigem Stehen büsst sie jedoch ihre Löslichkeit fast vollständig ein. Dieses Verhalten ist sicher auf eine Polymerisation zurückzuführen. Genaue

Analysenresultate waren nicht zu erhalten. Das gleiche Verhalten zeigte der direkt aus dem Äther gewonnene Körper.

Mit verdünnter Salzsäure erhielt ich ein dunkelrotes, amorphes Chlorhydrat. Auch dieses lieferte keine genauen Analysenresultate, was wohl darauf zurückzuführen ist, dass durch Wasser teilweise Hydrolyse eingetreten ist. Auch diesem Produkt geht die Löslichkeit nach kurzem Stehen verloren. Da weder ein Pikrat noch ein Oxalat hergestellt werden konnte, fällte ich bei den folgenden Versuchen die in trockenem Äther aufgenommene Base mit trockener, gasförmiger Salzsäure als dunkelbraunes, amorphes Chlorhydrat aus. Nach dem Trocknen des Niederschlages im Vakuumexsiccator wurde derselbe sofort analysiert:

0,2965 gr Subst. gaben 23,4 cm³ N_2 (11°, 731 mm)
0,2152 gr Subst. gaben 0,1979 gr AgCl
0,3385 gr Subst. gaben 0,3095 gr AgCl
$C_7H_7NO \cdot HCl$ Ber. N 8,89 Cl 22,54%
Gef. „ 9,0 „ 22,74 22,61%

Obige Zahlen zeigen, dass der *p-Aminobenzaldehyd* vorliegt.

Wir haben in ihm eine Verbindung vor uns, welche das ausserordentliche Bestreben hat, basische Salze zu bilden. Diese Beobachtung machten bereits *Gabriel* und *Herzberg*[1]), denen es nicht gelang, von dem Körper genaue Analysenresultate zu erhalten.

Der gefundene p-Aminobenzaldehyd gibt folgende Reaktionen:

1. reduziert eine ammoniakalische Silbernitratlösung zu metallischem Silber,

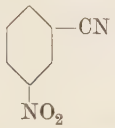
2. bildet ein in gelben, glänzenden Blättchen krystallisierendes Phenylhydrazon vom Smp. 175°[2]),

3. bildet ein Oxim vom Smp. 122—123°[1]),

4. lässt sich sehr leicht diazotieren und kuppeln,

5. Salzbildung mit Mineralsäuren.

Reduktion von m-Nitrobenzonitril.



Analog der Reduktion des p-Nitrobenzonitrils verläuft die der m-Verbindung. Hier wie dort musste die Reduktion zuerst

[1]) B **16**, 2001 (1883).
[2]) *Walter* und *Kausch*, J. pr. Ch. **56** (2), 103 (1897).

in einer Lösung von Alkohol und Essigester vorgenommen werden, und zwar solange, bis ca. 55% = 8,5 Lit. Wasserstoff verschluckt waren. Nach dieser Wasserstoffabsorption war trotz Aktivieren keine weitere Aufnahme zu konstatieren. Daher wurden 150 cm³ Wasser und etwas frischer Katalysator zugesetzt, worauf eine weitere H_2--Absorption eintrat. In einem Zeitraum von 23 Stunden war es auf diese Weise möglich, die Menge aufgenommenen Wasserstoffes auf 13,5 Lit. zu steigern, was ca. 80% der Theorie ausmacht.

Ansatz: In einem Gemisch von 250 cm³ Alkohol und 200 cm³ Essigester wurden in Gegenwart von 40 gr Nickelkatalysator 20 gr. m-Nitrobenzonitril[1]) reduziert. Nach einer Wasserstoffaufnahme von 8,5 Lit. wurden noch hinzugegeben 150 cm³ Wasser und 10 gr Nickelkatalysator.

Zeit in Minuten . .	20	40	60	80	100	120	140	160
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	2220	2200	2190	2160	290	150	90	90
Total	2220	4420	6610	8770	9160	9310	9400	9490

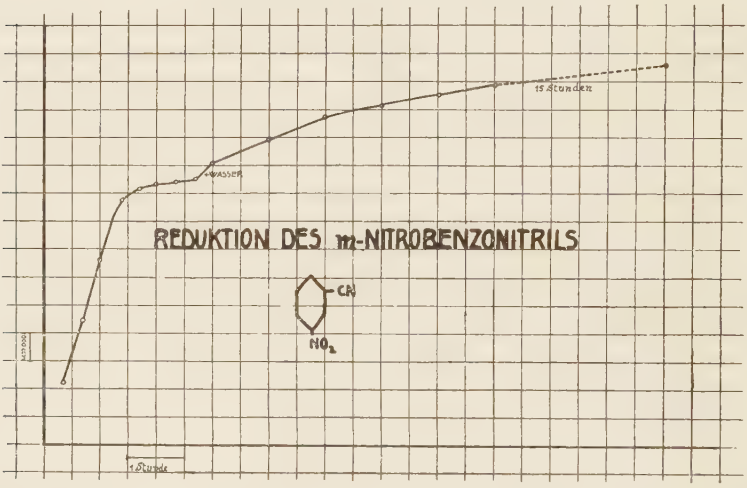
Zeit in Minuten . .	180	240	300	360	420	480	1380
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	550[2])	860	810	410	380	370	680
Total	10040	10900	11710	12120	12500	12870	**13550**

Nach beendigter Reduktion liess sich der Geruch nach Ammoniak nachweisen. Die Flüssigkeit war stark alkalisch gegenüber Lackmus. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Nickelkatalysators wurde das gesamte Filtrat der Wasserdampfdestillation unterworfen. Ein Rückstand konnte indes beim Ansäuern mit verd. Salzsäure aus der übergegangenen Flüssigkeit nicht erhalten werden. Während der Wasserdampfdestillation schied sich im Kolben ein dicker, gelbflockiger Niederschlag ab. Die Niederschlagsmenge nahm mit dem Erkalten der wässrigen Lösung

[1]) *Gerhards* Traité III, 130 (1862). In ein Gemisch von konzentrierter H_2SO_4 und rauchender HNO_3 gibt man unter ständiger Kühlung bei -10^0 tropfenweise Benzonitril. Nach kurzem Stehen giesst man das Reaktionsprodukt in viel Wasser, wobei sich sofort ein weisskrystalliner Niederschlag abscheidet, der abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert wird.

[2]) Nach Zusatz von Wasser.

beträchtlich zu und wog nach dem Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen im Vakuumexsiccator 15½ gr. Erhalten wurde auf diese Weise ein amorphes, gelbbraunes Pulver. Dieses zeigt folgende Eigenschaften: Frisch gefällt und im Vakuumexsiccator getrocknet, ist es in Äther löslich, noch besser in Alkohol und Benzol. Trocknet man es aber bei ca. 60—70° im Trockenschrank, so verliert es seine Löslichkeit fast ganz. Diese Erscheinung tritt auch ein, wenn die im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz einige Zeit aufbewahrt wird. Ich nehme an, dass durch Polymerisation eine



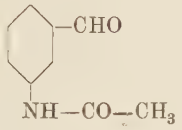
Löslichkeitsveränderung eingetreten ist. Ausserdem müssen durch die Gegenwart von Wasser Hydrolysenprodukte entstanden sein, da ich von dem Körper keine genauen Analysenresultate erhielt. Ein Versuch, mit gasförmiger Salzsäure aus Äther ein Chlorhydrat zu fällen, schlug fehl. In Salzsäure, Schwefel- oder Salpetersäure ist die Substanz mit intensiv roter Farbe löslich. Krystalline Verbindungen konnten mit diesen Säuren aber nicht erhalten werden. Mit Essigsäureanhydrid gelang mir die Darstellung einer solchen, indem ich wie folgt verfuhr: Eine kleine Substanzmenge löste ich in Essigsäureanhydrid, liess durch mehrtägiges Evakuieren zur Trockne eindunsten, nahm den entstandenen krystallinen Niederschlag in Alkohol auf und kochte so lange mit Tierkohle, bis die Lösung klar wurde. Aus der eingeengten, verdünnt alkoholischen Lösung schied sich eine in farblosen Nadeln

krystallisierende Acetylverbindung aus. Sie ist in Alkohol leicht, in Wasser dagegen schwerer löslich und schmilzt bei 122°.

Analysen:

0,2438 gr Subst. gaben 0,5911 gr CO_2 und 0,1209 gr H_2O
0,2213 gr. Subst. gaben 16,5 cm^3 N_2 (13°, 740 mm)
$C_9H_9O_2N$ Ber. C 66,25 H 5,52 N 8,58%
Gef. „ 66,12 „ 5,54 „ 8,66%

Die Zahlen beweisen, dass der entstandene Körper das *Acetylderivat* des *m-Aminobenzaldehyds* ist. Formel:



Zur weiteren Identifizierung stellte ich auf die übliche Weise sein *Semicarbazon* dar. Das Semicarbazon des m-Aminobenzaldehyds, welches durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde, schmilzt über 280°. Es scheidet sich aus der alkoholischen Lösung als gelbbrauner Niederschlag ab und ist ziemlich schwer in Wasser löslich.

Analysen:

0,2351 gr Subst. gaben 0,4637 gr CO_2 und 0,1202 gr H_2O
0,004590 gr Subst. gaben 0,009034 gr CO_2 und 0,002340 gr H_2O
$C_8H_{10}ON_4$ Ber. C 53,93 H 5,61%
Gef. „ 53,79 „ 5,72%
„ 53,68 „ 5,70%

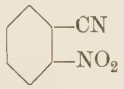
Der m-Aminobenzaldehyd ist in heissem Alkohol und Essigester löslich, desgleichen in Benzol und Toluol. Ich habe ihn gereinigt durch Lösen in einem Gemisch von Benzol und Toluol und Wiederausfällen mit Benzin, wobei ein schwach gelbgefärbter, flockiger Niederschlag erhalten wird. Dieser zeigt folgende Reaktionen:

1. aus einer ammoniakalischen Silbernitratlösung wird ein Silberspiegel abgeschieden,

2. bildet mit Hydroxylamin ein Oxim, welches in Form gelbbrauner, schillernder Blättchen aus Alkohol gewonnen wird und bei 195° schmilzt,

3. lässt sich sehr leicht diazotieren und gibt beim Kuppeln mit β-Naphtol einen gelbbraunen Farbstoff.

Reduktion von o-Nitrobenzonitril.



Von besonderem Interesse war die katalytische Reduktion des o-Nitrobenzonitrils[1]) deswegen, weil ich glaubte, dass nach vollständiger Hydrierung durch geeignete Methoden eine Ringbildung erzielt werden könnte. Obwohl auch hier, wie bei den zwei Homologen dieses Nitrils, eine Wasserstoffaufnahme bis zu 83% stattfand, wurde ich in meinen Erwartungen getäuscht, insofern, dass die Cyangruppe merkwürdigerweise eine Verseifung erlitt, unter Bildung von Anthranilsäureamid. Aber auch dieses wird weiter verändert, indem es beim Behandeln mit Salzsäure unter Aufnahme von Wasser in das Ammoniumsalz der Anthranilsäure übergeführt wird. Es ist dies bei unsern bisher hier vorgenommenen Reduktionen der erste Fall, dass die Cyangruppe verseift wird.

20 gr o-Nitrobenzonitril wurden in 300 cm^3 Alkohol und 200 cm^3 Essigester gelöst und ohne jeglichen Wasserzusatz, weder am Anfang noch gegen Ende der Reduktion, nach Zufügung von 50 gr Nickelkatalysator, mit Wasserstoff geschüttelt. Diesen Weg schlug ich ein, weil mir Vorversuche zeigten, dass sich bei Ausschluss von Wasser das Reaktionsprodukt viel besser fassen lässt. Auch ging die Hydrierung mit Wasserzusatz wegen der Schwerlöslichkeit des Nitrils wesentlich schlechter, und es war auch kein anderes Reaktionsprodukt zu erhalten.

Analog den Reduktionen der m- und p-Verbindung machte ich auch hier die Beobachtung, dass während den ersten $6^2/_3$ Stunden die Wasserstoffaufnahme sehr gut verläuft. Sie betrug in dieser Zeit genau 10,84 Lit. Dann nahm sie rapid ab und hörte nach einer Zeitspanne von $28^2/_3$ Stunden vollständig auf, nachdem insgesamt 13,3 Lit. verschluckt waren.

---

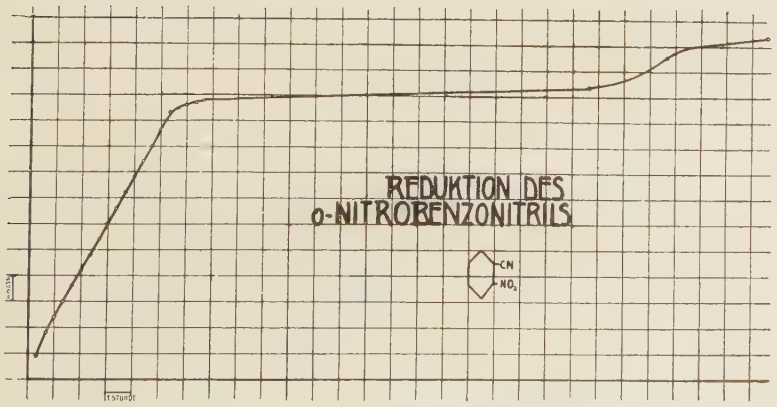
[1]) Wird in analoger Weise wie die p-Verbindung dargestellt. Man geht aus von der o-Nitrobenzoësäure, vermischt diese unter Kühlung mit der äquivalenten Menge PCl_5 und destilliert, nachdem die in der Kälte schon auftretende, lebhafte Reaktion vollständig vorüber ist (nach 5-stündigem Stehen), das gebildete Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vakuum ab. Im Kolben hinterbleibt eine gelbgefärbte, beim Abkühlen krystallinisch erstarrende Flüssigkeit. Nach Behandeln des Rückstandes mit konzentriertem Ammoniak wird das gebildete Säureamid durch Destillation mit P_2O_5 in das Nitril übergeführt, welches in guter Ausbeute gewonnen wird. Smp. 109°. — Vergl. *Claisen*, B. **12**, 351, 1943 (1879).

Zeit in Stunden . .	1/3	2/3	1	1 1/3	1 2/3	2	2 1/3
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	900	900	600	600	600	600	600
Total	900	1800	2400	3000	3600	4200	4800

Zeit in Stunden . .	3	3 1/3	3 2/3	4	4 1/3	4 2/3	5
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	1200	600	620	600	600	650	650
Total	6000	6600	7220	7820	8420	9070	9720

Zeit in Stunden . .	5 1/3	5 2/3	6	6 1/3	6 2/3
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	600	150	150	110	110
Total	10320	10470	10620	10730	10840

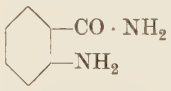
Zeit in Stunden . .	21 2/3	24 2/3	28 2/3
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	500	1190	830
Total	11340	12530	**13360**



Die am Anfang der Reduktion gelbrot gefärbte Flüssigkeit wurde nach und nach fast völlig entfärbt. Der Geruch nach Ammoniak konnte nach dem Oeffnen der Flasche nicht wahrgenommen werden, auch reagierte die Hydrierungsflüssigkeit

gegen Lackmus neutral. Der Nickelkatalysator wurde abfiltriert, mit Alkohol und Essigester gut ausgewaschen und hierauf noch während 36 Stunden im Extraktionsapparat ausgeäthert. Durch langsames Verdampfen des Äthers erhielt ich so ca. 1½ gr einer zuerst öligen, dann aber sehr bald fest werdenden Base. Diese wurde später, da sie sich als identisch mit derjenigen erwies, welche aus dem Filtrat gewonnen wurde, mit jener vereinigt. Es ist dies eine erneute Beobachtung, wie intensiv der Nickelkatalysator die Substanzen festhält.

Das alkoholische Filtrat, in welchem sich die Hauptmenge der gebildeten Base befand, schillerte von oben gesehen mit intensiv blauer Farbe. Nach dem langsamen Verdunsten von Alkohol und Ester schied sich aus der stark eingeengten Lösung ein weissblättriger, perlmutterglänzender Niederschlag ab, der das ganze Glas ausfüllte, so dass es leicht umgestülpt werden konnte. Dieser Körper besitzt in Lösung einen Geruch, der deutlich an Naphtalin erinnert. Ich habe die Substanz durch längeres Kochen in einer alkoholisch-wässrigen Lösung, welcher etwas Tierkohle beigesetzt war, gereinigt, bis sie vollständig weiss war. Die Ausbeute betrug 16 gr. Der Körper schmilzt bei 110°, und ist sehr leicht löslich in Alkohol, Essigester und heissem Wasser, ebenso in Mineralsäuren. Im Vakuum ist er nicht unzersetzt destillierbar, indem Ammoniak abgespalten wird. Die Analysen stimmen auf das *Anthranilsäureamid* von der Formel:



20,000 mgr Subst. gaben 45,095 mgr CO_2 und 10,800 mgr H_2O
19,895 mgr Subst. gaben 44,885 mgr CO_2 und 10,430 mgr H_2O
0,1685 gr Subst. gaben 30,0 cm³ N_2 (8°, 732 mm)
0,2142 gr Subst. gaben 37,8 cm³ N_2 (12°, 738 mm)

$C_7H_8ON_2$	Ber.	C 61,75	H 5,88	N 20,59%
	Gef.	„ 61,49	„ 6,04	„ 20,83%
		„ 61,53	„ 5,86	„ 20,52%

Aus dem Amid musste nun durch Verseifen mit Alkalien die Anthranilsäure selbst hergestellt werden können. Ich kochte zu diesem Zwecke einen Teil der Substanz auf dem Wasserbade so lange mit Natronlauge, bis kein Geruch nach Ammoniak mehr zu konstatieren war. Nach beendigter Verseifung, die ca. 1 Tag in Anspruch nahm, wurde der Inhalt des Kölbchens mit

verdünnter Essigsäure genau neutralisiert und hierauf die Lösung filtriert. Aus dem Filtrat fällte ich die gebildete Anthranilsäure mit einer Kupfersulfatlösung als grünes Salz, welches abfiltriert und tüchtig ausgewaschen wurde. In einer Suspension von Wasser wurde das Kupfer mit Schwefelwasserstoff als Kupfersulfid ausgefällt und der Niederschlag abfiltriert. Hierauf wurde das Filtrat solange mit Tierkohle gekocht, bis die Flüssigkeit wasserhell durch Filter ging. Aus der stark eingeengten Lösung krystallisierte ein gelbweisser Niederschlag von süsslichem Geschmack aus. Sein Smp. liegt bei 145° und ist mit demjenigen der Anthranilsäure identisch. Ein Mischschmelzpunkt zeigte keine Depression.

Mit alkoholischer Oxalsäure tritt keine Fällung ein. Das Chloroaurat fällt als gelbkrystalliner Niederschlag aus, ist jedoch sehr unbeständig und trotz sorgfältigem Aufbewahren unter Luftabschluss konnte es nicht vor seiner Zersetzung geschützt werden. Es nimmt dabei eine schmutziggrüne Farbe an und es waren, da es sich auch nicht umkrystallisieren lässt, zuverlässige Analysenresultate nicht zu erhalten. Mit alkoholischer Pikrinsäure schied sich ein in feinen, büschelförmig angeordneten, filzigen Nadeln krystallisierendes Pikrat ab, das unter vorheriger Zersetzung bei 207° schmilzt.

Das Acetylderivat erhielt ich durch Auflösen der Base in Essigsäureanhydrid, Verdunsten der Lösung im Vakuumexsiccator und Reinigen des Rückstandes durch Kochen mit Tierkohle in verdünntem Alkohol. Es krystallisiert in langen, farblosen Nadeln aus und schmilzt bei 130°.

Die Darstellung eines Thioharnstoffderivates gelingt auf folgende Weise: Man lässt berechnete Mengen von Anthranilsäureamid und Phenylsenföl aufeinander einwirken und erwärmt auf dem Wasserbad, bis ein öliges Reaktionsprodukt entsteht. Dieses wird bei weiterem Kochen bald fest. Das Thioharnstoffderivat ist in Alkohol und Essigester schwer, in Wasser ganz unlöslich. Durch langes Kochen in einem Alkohol-Essigestergemisch geht es allmählich in Lösung und scheidet daraus weisse, glänzende Blättchen aus, die unter vorheriger Braunfärbung nicht genau bei 288° schmelzen.

Will man aus dem Anthranilsäureamid das Chlorhydrat herstellen, so tritt eine weitere Umsetzung ein. Unter dem Einfluss

der Salzsäure wird das Säureamid verseift, wobei aber nicht, wie man erwarten sollte, die Carbonsäure selbst entsteht, sondern das Ammoniumsalz der Anthranilsäure bzw. dessen Chlorhydrat.

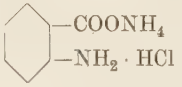
Analysen des *Chlorhydrates des anthranilsauren Ammoniums:*

0,0044 gr Subst. gaben 0,007067 gr CO_2 und 0,002328 gr H_2O
20,505 mgr Subst. gaben 32,600 mgr CO_2 und 10,715 mgr H_2O
0,1711 gr Subst. gaben 0,2756 gr CO_2 und 0,0878 gr H_2O
0,1902 gr Subst. gaben 23,8 cm^3 N_2 (10°, 736 mm)
0,1648 gr Subst. gaben 20,7 cm^3 N_2 (11°, 738 mm)
0,1352 gr Subst. gaben 0,1030 gr AgCl
0,2513 gr Subst. gaben 0,1903 gr AgCl

$C_7H_{10}O_2N_2 \cdot HCl$	Ber. C 44,09	H 5,82	N 14,70	Cl 18,64%
	Gef. „ 43,82	„ 5,92	„ 14,59	„ 18,83%
	Gef. „ 43,36	„ 5,84	„ 14,66	„ 18,72%
	„ 43,93	„ 5,74%		

Je nach Konzentration der Salzsäure erhält man zwei verschieden krystallisierende Chlorhydrate. Aus verdünnter salzsaurer Lösung gewinnt man die Substanz in grossen, farblosen Prismen, die eine Kantenlänge von 2 cm, eine Breite von 0,5 cm und eine Höhe von 0,2 cm erreichen. Aus konzentrierter Lösung dagegen scheiden sich dicke, ineinander verwachsene, radiär angeordnete Krystalle ab, deren Durchmesser bis 2 cm betragen kann. Der Smp. beider Krystalle liegt bei 203°.

Die Formel lautet:



Die krystallographischen und optischen Untersuchungen wurden am hiesigen mineralogischen Institut von Herrn cand. phil. Otto Grütter ausgeführt, dem ich für seine Mühe und Arbeit bestens danke.

System und Klasse: Monoklin-prismatisch.

Axenverhältnis: a : b : c = 0,4566 : 1 : 1,4362

Winkel $\beta = 75° 34'$.

Nach der Krystalltracht zwei Typen unterscheidbar:

1. Lose Einzelkrystalle, von gipskrystallähnlichem Habitus, dünntafelig nach (010), bestehen aus der Kombination (010), (110) und (011).

2. Dicktafelige, radialstrahlige, miteinander verwachsene Krystalle, die nach der c-Axe gestreckt sind und bei denen zur vorigen Flächenkombination noch die Fläche (102) hinzutritt.

Winkeltabelle	berechnet	gemessen
010 : 110	—	66° 8′
110 : 1$\bar{1}$0	47° 44′	47° 44′
010 : 011	—	35° 42′
011 : 0$\bar{1}$1	108° 36′	108° 36′
$\bar{1}$10 : 011	—	78° 40′
110 : 011	62° 34′	62° 19′
102 : 011	66° 51′	66° 39′
102 : 110	36° 10′	36°

Spaltbarkeit: nach (010) gut, kleine Krystalle zeigen deutliche Spaltbarkeit nach (103), (104), ($\bar{1}$04) und ($\bar{1}$03), es sind dies Flächen, die bei der Auskrystallisation auf einem Objektträger zur Ausbildung gelangen.

Spezifisches Gewicht: Es wurde mittels der Pyknometermethode in Xylol bestimmt und beträgt in bezug auf Wasser 1,1744.

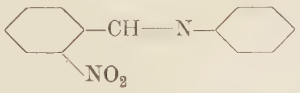
Optisches: Die Werte der Hauptbrechungsindizes für weisses Licht sind:

$$n_\alpha = 1{,}536 \quad n_\beta = 1{,}653 \quad n_\gamma = 1{,}664$$

Die maximale Doppelbrechung $n_\gamma - n_\alpha = 0{,}128$.

Lage der Axenebene ist senkrecht zur Symmetrieebene n_γ parallel b, die Auslöschungsschiefe $n_\alpha : c$ beträgt 41° im pitzen Winkel β , Axendispersion $\varrho < \delta$

Reduktion von o-Nitrobenzalanilin.



Als Beispiel der Reduktion einer Schiff'schen Base wählte ich das o-Nitrobenzalanilin[1]).

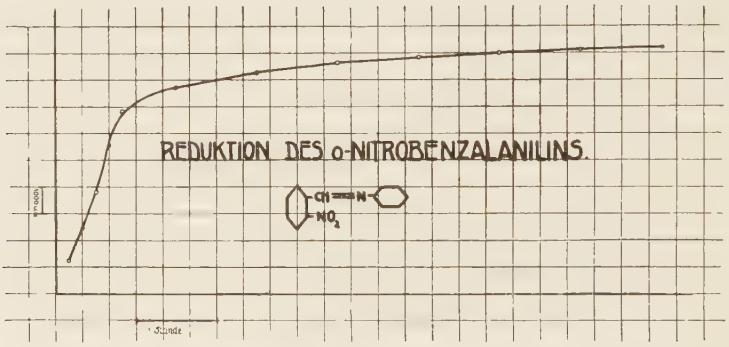
Ansatz: 20 gr o-Nitrobenzalanilin, 300 cm³ Alkohol, 200 cm³ Essigester, 200 cm³ Wasser und 50 gr Nickelkatalysator. Der Wasserstoff wurde sehr rasch und gleichmässig absorbiert, und

[1]) *E. Knoevenagel*, B. **31**, 2609 (1899). Durch Erhitzen von o-Nitrobenzaldehyd und Anilin auf dem Wasserbad. Das erhaltene Öl destilliert im Vakuum als gelbe, dickflüssige Masse über und erstarrt nach kurzer Zeit. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man einen in grossen, hellgelben Blättchen krystallisierenden Körper, der bei 69—70° schmilzt.

die aufgenommene Menge betrug nach 7½ Stunden genau 9,2 Lit. Nach der Theorie sind für 4 Mol. H_2 9,5 Lit. erforderlich, somit sind=96% Wasserstoff angelagert worden.

Zeit in Minuten . .	10	20	30	40	50	90
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	1250	1200	1350	1750	1300	90
Total	1250	2450	3800	5550	6850	7750

Zeit in Minuten . .	150	210	270	330	390	450
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	500	400	200	150	100	100
Total	8250	8650	8850	9000	9100	**9200**



Nach dem Öffnen der Flasche konnte ein stark basisch riechender Geruch wahrgenommen werden. Die Blaufärbung von Lackmus war äusserst schwach. Es wurde vom Nickelkatalysator abfiltriert, dieser solange ausgewaschen, bis eine mit verdünnter Salzsäure angesäuerte Probe des Filtrates beim Eindampfen keinen Rückstand mehr hinterliess. Im Extraktionsapparat wurde der Nickelkatalysator noch 24 Stunden mit Äther behandelt, doch war nichts Ätherlösliches zu erhalten.

Bei der Wasserdampfdestillation wurde nur Alkohol und Essigester übergetrieben. Hierbei schied sich im Kolben wenig eines schwarzen, teerartigen Produktes ab. Es löste sich am besten in Toluol, doch gelang es mir nicht, daraus einen krystallinen Körper zu gewinnen.

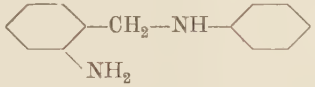
Die wässrige Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure angesäuert und eingeengt. Nach dem Alkalischmachen ging die ausgefällte Base durch längeres Schütteln mit Äther in diesen über. Nach dem Trocknen und Abdunsten des Lösungsmittels auf dem Wasserbad blieb ein braunes Öl zurück, welches beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Die feste Masse ist in Alkohol sehr leicht, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich. Aus einer verd. alkoholischen Lösung wurde die Base durch wiederholtes Kochen mit Tierkohle in Form feiner weisser Nädelchen erhalten. Der Smp. derselben liegt bei 32°, was mit den Angaben in der Literatur[1]) übereinstimmt.

Analysen:

0,2218 gr Subst. gaben 0,6394 gr CO_2 und 0,1413 gr H_2O
0,1582 gr Subst. gaben 19,75 cm^3 N_2 (15°, 734 mm)

$C_{13}H_{14}N_2$	Ber. C 78,78	H 7,07	N 14,14%
	Gef. „ 78,62	„ 7,12	„ 14,29%

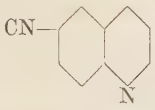
Es liegt das *o-Aminobenzylanilin*[2])



vor. Da die Salze mit anorganischen Säuren zerfliesslich sind, wurde auf deren Darstellung verzichtet[3]).

Mit Nickel und Wasserstoff gelingt es also leicht, die vorliegende Schiff'sche Base bei Zimmertemperatur zur sekundären Base zu reduzieren, eine Beobachtung, die bereits von *Rupe, Hodel* und *Glenz*[4]) im Falle des Benzylidenanilins und Benzylidenhexylamins gemacht worden ist.

Reduktion von p-Cyanchinolin.



Ich wollte das *p-Cyanchinolin* über die *p-Chinolinsulfosäure* gewinnen, doch schlugen alle meine Versuche zur Darstellung dieser Sulfosäure fehl. Nach den Angaben in der Literatur[5]) erhält

[1]) *Söderbaum* und *Widmann*, B. **27**, 2193 (1890).
[2]) *Söderbaum* und *Widmann* B. **23**, 2193 (1890).
[3]) *Busch*, B. **27**, 2900 (1894).
[4]) Helv. **6**, 867 (1923).
[5]) Patent Höchst vom 3. 8. 83 *Friedländer* I, 183 (1888).

man diese Säure nach der *Skraup'schen* Synthese, durch Erhitzen von Sulfanilsäure mit Glycerin und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitrobenzol. Trotzdem ich die Reaktionsdauer genau nach der gegebenen Vorschrift einhielt, konnte ich nach fast völliger Neutralisation mit Ba CO_3 oder Ca CO_3 niemals die freie Säure in grösserer Menge fassen. Beim Einengen der vom Calcium- oder Baryumsulfat abfiltrierten Lösung hinterblieb immer eine dunkelbraune, schmierige Masse, die sich nach keiner Methode trocknen liess. Ich nehme an, dass durch die Einwirkung der Schwefelsäure eine Verbrennung der Sulfanilsäure stattfindet, so dass diese mit dem gebildeten Akroleïn nur noch sehr wenig reagieren kann. Mit der Aufklärung dieser Reaktion bin ich noch beschäftigt.

Ein Versuch, statt Nitrobenzol Arsensäure anzuwenden, blieb ohne Erfolg, da ich als Endprodukt nur dunkelviolette Schmieren erhielt, die sich in Wasser mit fuchsinroter Farbe klar auflösten, hingegen mit Tierkohle nicht zu reinigen waren.

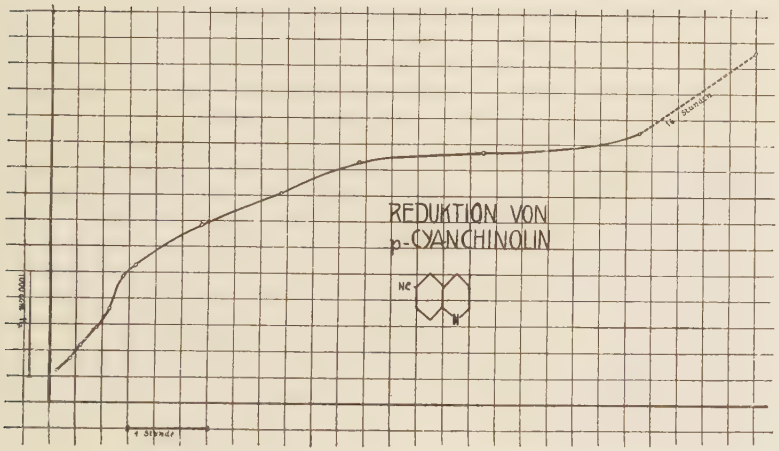
Auf eine Anfrage bei den Höchster Farbwerken, die Inhaber der obigen Patentschrift sind, erhielt ich von dieser Firma in liebenswürdiger Weise 200 gr dieser Säure zugesandt. Ich führte selbige in das Kaliumsalz über und destillierte es mit Kaliumcyanid im Vakuum, wobei das Nitril als braunes Öl überging, das aber sofort fest wurde. Nach dem Reinigen erhielt ich es in hellgelber, amorpher Form.

In meinen Reduktionsversuchen, die ich jeweils vornahm, schüttelte ich ein Gemisch von 12 gr Nitril, 150 cm^3 Alkohol, 150 cm^3 Essigester, 80 cm^3 Wasser und 30 gr Nickelkatalysator solange mit Wasserstoff, bis keine weitere Absorption mehr konstatiert werden konnte, was bei meinen 3 in dieser Hinsicht angestellten Versuchen immer genau nach 24 Stunden der Fall war.

Die Hydrierung verlief gut. Hierbei beobachtete ich nach einem Zeitraum von 45 Minuten eine plötzliche Steigerung, die etwas weniger als das Dreifache der vorher aufgenommenen Wasserstoffmenge betrug. Nach weiteren 10 Minuten ging die Reduktion wieder in normaler Weise vorwärts. In 23½ Stunden wurden 3,42 Lit. verschluckt, was rund 90% der Theorie entspricht, indem sich für 2 H_2 4,1 Lit. berechnen.

Zeit in Minuten	5	15	25	35	45	55	65	115	175	235
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit . .	310	170	150	150	120	350	140	360	320	320
Total	310	480	630	780	900	1250	1390	1750	2070	2390

Zeit in Stunden . .	$1^1/_2$	$2^1/_2$	16
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	100	200	730
Total	2490	2690	**3420**



Die Flüssigkeit zeigt eine starke Fluoreszens. Ein Ammoniakgeruch war nach dem Öffnen der Flasche deutlich wahrnehmbar. Gegen Lackmus reagierte die Reaktionsflüssigkeit alkalisch. Nach dem Abfiltrieren des Nickelkatalysators wurde dieser mit Alkohol und Essigester tüchtig ausgewaschen und alsdann noch der Ätherextraktion unterworfen. Es blieb eine kleine Menge einer öligen Flüssigkeit zurück, die später mit der Hauptmenge vereinigt wurde.

Wie üblich wurde das gesamte Filtrat des Katalysators mit Wasserdampf behandelt, wobei aber nur Alkohol und Essigester übergingen. Im Kolben schied sich dabei eine ölige Masse ab. Nach ca. 3 Stunden war das Destillat immer noch klar. Daher unterbrach ich die Destillation und machte den Kolbeninhalt

schwach sauer, ätherte diesen nach dem Erkalten aus, doch war kein Rückstand zu erhalten. Die salzsaure Lösung wurde eingeengt, dann wieder alkalisch gemacht und erschöpfend ausgeäthert. Nach Trocknen des Äthers in üblicher Weise und Abdampfen blieb ein braunes, dickflüssiges Öl zurück. Mit Pikrinsäure lies sich ein gelbflockiges Pikrat fällen, welches aber nicht umkrystallisiert werden konnte, da es äusserst schwer in Alkohol, Essigester und Wasser löslich ist. Die Hauptmenge des Öls versuchte ich im Vakuum zu destillieren, was mir aber nicht gelang, da bei 253° Innentemperatur nur 2 Tropfen übergingen. Der Rückstand des Kölbchens wurde nach dem Erkalten allmählich fest. Wahrscheinlich ist bei dieser Reinigungsmethode eine Zersetzung der Substanz eingetreten, denn ich konnte bei weiteren Reinigungsversuchen nur noch schmierige, harzige Massen erhalten.

Eine neu angesetzte Menge Reduktionskörper verarbeitete ich direkt auf Salze, bei Umgehung der üblichen Wasserdampfdestillation und Ätherextraktion. Mit Mineralsäuren waren nur Farbenumschläge in Rot zu konstatieren. Pikrinsäure fällte einen gelben amorphen Niederschlag. Dieser nimmt jedoch trotz sofortigem Waschen mit Alkohol eine dunklere Farbe an, ist äusserst schwer in Alkohol, Essigester und Wasser löslich und schmilzt beim Erwärmen mit Alkohol zu einem dunkelbraunen Öl zusammen, welches nur nach stundenlangem Kochen mit viel Alkohol in Lösung geht. Es scheidet sich aber auch daraus beim Stehen wieder harzig ab. Fraktionierte Fällung mit Pikrinsäure lieferte ein reineres Produkt.

Die Anwendung von Pikrolonsäure zur Herstellung eines Analysenpräparates hatte auch nicht den gewünschten Erfolg.

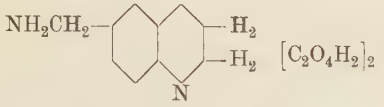
Erst mit Oxalsäure liess sich ein Oxalat auf folgende Weise erhalten:

Zu dem alkoholisch-wässrigen Filtrat wurde so lange alkoholische Oxalsäure hinzugegeben, bis die zuerst stark fluoreszierende Flüssigkeit eine dauernd rote Farbe behielt. Hierauf wurde auf dem Wasserbad zur Sirupdicke eingedampft. Nach dieser Operation wurde Alkohol hinzugefügt und bei guter Kühlung so lange mit dem Glasstab gerieben, bis eine feste Masse entstand. Das erhaltene Oxalat stellt eine gelbbraune amorphe Masse dar, die äusserst schwer in Alkohol, Essigester und Wasser löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

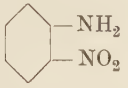
Analysen:

0,006068 gr Subst. gaben 0,442 cm³ N_2 (20°, 751 mm)
0,003420 gr Subst. gaben 0,006214 gr CO_2 und 0,001484 gr H_2O
$C_{14}H_{16}N_2O_8$ Ber. N 8,23 C 49,41 H 4,70
Gef. „ 8,38 „ 49,56 „ 4,85

Es liegt das Dioxalat des *6-Aminomethyl-2,3-Dihydrochinolins* vor.



Reduktion des o-Nitranilins.

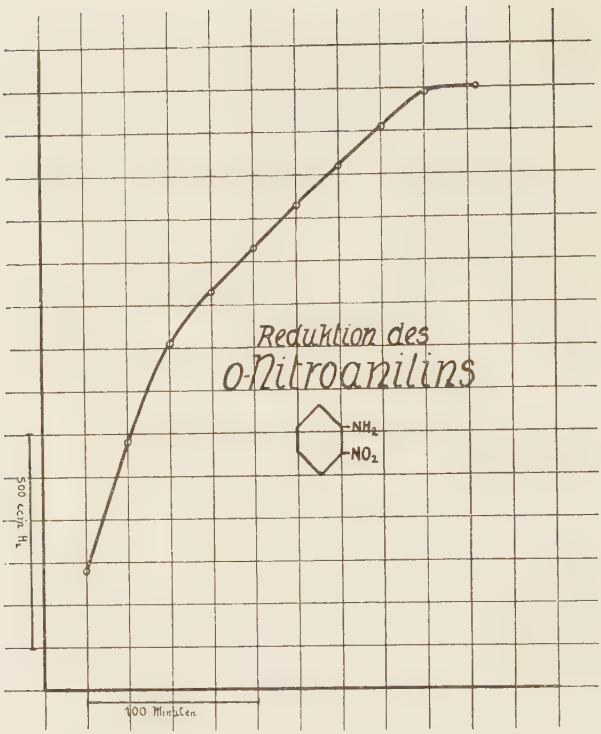


Bei der katalytischen Reduktion des o-Nitranilins stellte ich fest, dass die orthoständige Amino- auf die Nitrogruppe keinen Einfluss ausübt. Die Reduktion verläuft auch hier, wie es bei der Reduktion des Nitrobenzols bereits gezeigt wurde, sehr glatt und die Hydrierung war in knapp 4½ Stunden beendet.

Angesetzt wurden: 2,7 gr o-Nitranilin, 80 cm³ Alkohol, 80 cm³ Essigester und 5 gr Nickelkatalysator. Für die angewandte Substanzmenge erfordert die Theorie 1,4 Lit. Wasserstoff, eine Menge, welche auch vollständig absorbiert wurde. Die Wasserstoffaufnahme erfolgte sehr rasch und gleichmässig und hörte nach 4½ Stunden plötzlich auf, als die theoretische Menge verschluckt war.

Zeit in Minuten . .	25	50	75	100	125	150
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	280	300	230	120	100	100
Total	280	580	810	930	1030	1130

Zeit in Minuten . .	175	200	225	255
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	90	90	80	10
Total	1220	1310	1390	1400



Nach Beendigung der Reduktion wurde die gegen Lackmuspapier schwach basisch reagierende Flüssigkeit sofort abfiltriert und der Nickelkatalysator mit Alkohol tüchtig ausgewaschen.

Das zuerst klare Filtrat nahm beim Stehen an der Luft eine immer dunklere Farbe an. Beim Kochen mit Tierkohle wurde die Lösung hell, ging aber sehr bald wieder in Dunkel über. Eine kleine Probe, der mit Tierkohle gereinigten Lösung, dampfte ich auf dem Uhrglas ein, wobei ich schwach violett gefärbte Krystalle erhielt, deren Schmelzpunkt bei 102° liegt. Dieser ist mit demjenigen des o-Phenylendiamins identisch. Die Base gibt in salzsaurer Lösung mit Ferrichlorid die von *P. Griess*[1]) angegebene Reaktion in Form eines dunkelroten Niederschlages.

Wegen ihrer Unbeständigkeit führte ich sie in ihr Chlorhydrat über, welches als rosa gefärbtes Salz erhalten und analysiert wurde.

0,2438 gr Subst. gaben 32,9 cm³ N_2 (18°, 746 mm)
0,005203 gr Subst. gaben 0,007536 gr CO_2 und 0,002618 gr H_2O

$C_6H_{10}N_2Cl_2$	Ber. C 39,77	H 5,52	N 15,47%
	Gef. „ 39,52	„ 5,63	„ 15,54%

[1]) *P. Griess* Beilst. IV, 553 (1899).

Reduktion von Propionitril.

CH_3CH_2CN

20 gr Propionitril[1]), 150 cm³ Alkohol, 150 cm³ Essigester und 150 cm³ Wasser wurden in Gegenwart von 40 gr Nickelkatalysator mit Wasserstoff geschüttelt. In den ersten 100 Minuten erfolgte eine Wasserstoffaufnahme von 4,46 Lit., sodann fiel diese von 120 cm³ auf 50 cm³, und nach weiteren 10 Minuten war überhaupt keine Aufnahme mehr zu konstatieren. Es wurde deshalb in der üblichen Weise der Nickelkatalysator mit Luft aktiviert, worauf dann in 70 Minuten noch insgesamt 80 cm³ Wasserstoff absorbiert wurden. Trotz Aktivieren und Zusatz von neuen Mengen Katalysator konnte auch bei 4 weiteren Reduktionen keine grössere Wasserstoffaufnahme erzielt werden. Die Theorie erfordert für 2 Mol $H_2 = 17{,}4$ Lit., aufgenommen wurden 4,59 Lit., mithin 26% der theoretischen Menge.

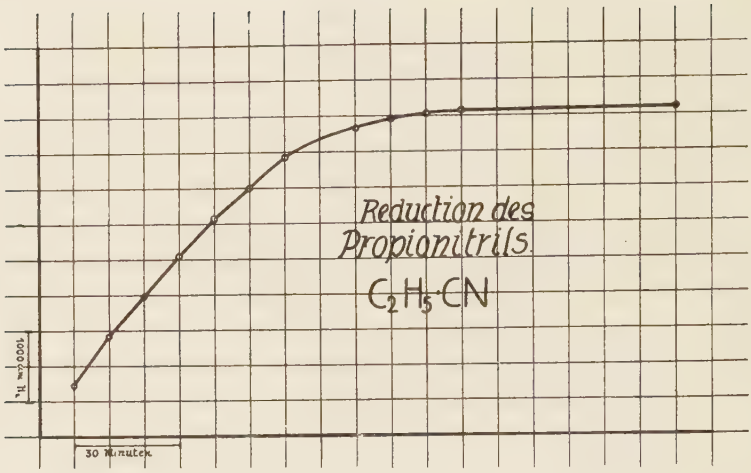
Zeit in Minuten . .	10	20	30	40	50	60
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	770	640	580	560	510	440
Total	770	1410	1990	2550	3060	3500

Zeit in Minuten . .	70	90	100	110	120	180
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	430	410	120	50	60	20
Total	3930	4340	4460	4510	4570	**4590**

Nach beendigter Reduktion war ein schwacher Geruch nach Ammoniak bemerkbar, auch zeigte rotes Lackmuspapier eine deutliche Bläuung.

Bei der Wasserdampfdestillation ging zuerst ein Gemisch von Alkohol und Ester über. Es folgte dann eine stark riechende, trübe Flüssigkeit von nicht unangenehmem Geruch, welche gesondert aufgefangen wurde. Aus ihr schied sich an der Ober-

[1]) Durch Einwirkung molekularer Mengen C_2H_5Br und feingepulv. Kaliumcyanid in alkoholischer Lösung. Man erhitzt das Ganze während 36 Stunden in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbad und gibt das Reaktionsprodukt in Wasser, woraus es leicht mit Äther extrahiert werden kann.



fläche allmählich ein schwach gefärbtes Öl ab, das leicht in Äther aufgenommen werden konnte. Im Rückstand blieben nach Abdestillieren des Lösungsmittels 14,2 gr eines gelblichen Öles, welches beim Destillieren unter gewöhnlichem Druck bei 96° überging und sich als reines, unverändertes Propionitril erwies.

Der Nickelkatalysator, welcher bei der Hydrierung eine erstmals beobachtete grauweisse Farbe angenommen hatte, wurde abfiltriert, mit Alkohol, Essigester und Wasser ausgewaschen, dann wurden die Filtrate salzsauer gemacht und zur Trockne eingedampft, wobei aber in keinem Falle ein wesentlicher Rückstand erhalten wurde. Auch bei der Ätherextraktion ging nichts in Lösung, und meine Annahme, es könnte ev. eine gebildete Base vom Katalysator absorbiert worden sein, bestätigte sich nicht.

Reduktion von n-Butylcyanid.

$CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2—CN$

Die katalytische Reduktion von n-Butylcyanid verläuft ganz analog derjenigen des iso-Butylcyanides, welch letzteres von *Rupe* und *Hodel* [1]) untersucht worden ist. Ich fand eine genaue Übereinstimmung, sowohl des aufgenommenen Wasserstoffs, als auch der Zeit, in welcher die Hydrierung beendet war.

[1]) Helv. **7**, 1023 (1923).

Der Reduktionsansatz war der folgende:

20 gr käufliches n-Butylcyanid (Siegfried),
200 cm³ Alkohol,
200 cm³ Essigester,
100 cm³ Wasser und
40 gr Nickelkatalysator.

Die Wasserstoffaufnahme erfolgte, wie aus der Tabelle ersichtlich ist, in den ersten zwei Stunden ziemlich gleichmässig und nahm von da an, bis zum vollständigen Stillstand regelmässig ab. Nach 22 Stunden war die Reduktion beendet, und es waren insgesamt 11,64 Lit. Wasserstoff aufgenommen. Die Theorie erfordert für 2 Mol. H_2 11,5 Lit., somit sind 100% angelagert worden.

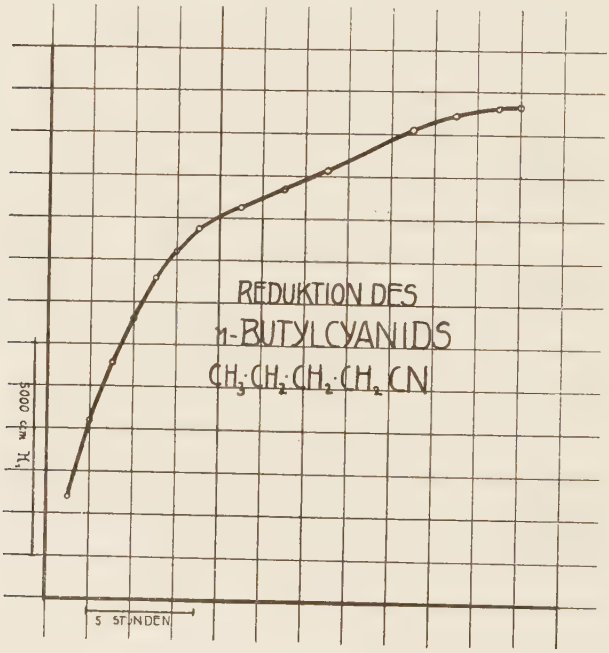
Zeit in Stunden . .	1	2	3	4	5	6	7
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	2400	1800	1370	1050	960	620	570
Total	2400	4200	5570	6620	7580	8200	8770

Zeit in Stunden . .	9	11	13	17	19	21	22
Aufgen. cm³ i. d. Zeiteinheit	460	480	420	1000	340	160	10
Total	9230	9710	10130	11130	11470	11630	**11640**

In der stark nach Ammoniak riechenden und gegen Lackmus alkalisch reagierenden Flüssigkeit liess sich auch ein deutlich häringartiger Geruch konstatieren.

Der gesamte Kolbeninhalt wurde, wie üblich, der Wasserdampfdestillation unterworfen. Zuerst ging ein Gemisch von Alkohol und Ester über. Darauf wurde, weil die übergehende wässrige Flüssigkeit klar blieb, die Destillation unterbrochen, der Kolbeninhalt vom Nickelkatalysator abfiltriert, das Filtrat kongosauer gemacht und ausgeäthert. Ein nichtbasischer Rückstand war nicht zu erhalten. Nun wurde die salzsaure Lösung auf dem Wasserbad eingeengt und mit Soda unter Zusatz von etwas Natronlauge alkalisch gemacht. Die ausgefällte Base ging leicht in Äther. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Lösungs-

mittels blieben 17 gr einer gelben, öligen und stark häringartig riechenden Flüssigkeit zurück. Diese destillierte bei einer Innentemperatur von 95°—97° unter 12 mm Druck als farbloses Öl über. In Äther, Alkohol und Essigester ist es leicht löslich und zieht an der Luft langsam Kohlensäure an. Bei Zusatz von verdünnter Salzsäure scheidet sich ein weisses, wachsartiges Chlorhydrat aus, das beim Kochen vollständig in Lösung geht, um sich beim Erkalten wieder abzuscheiden. Dasselbe ist in Alkohol sehr leicht löslich und wurde aus einer verdünnten Lösung rein



gewonnen. Es schmilzt unter Braunfärbung und Zersetzung bei 275°. Oxalsäure fällt ein weisses, amorphes Oxalat, das scharf bei 210—211° schmilzt.

Das Nitrosamin nach der gewöhnlichen Methode dargestellt, ist ein farbloses Öl, welches weder beim Reiben mit dem Glasstab, noch im Eiskochsalzgemisch fest wurde. Es gibt deutlich die *Liebermann'sche* Reaktion.

Analysen des Chlorhydrates:

21,080 mgr Subst. gaben 47,405 mgr CO_2 und 23,535 mgr H_2O
0,1975 gr Subst. gaben 0,4480 gr CO_2 und 0,2212 gr H_2O
0,1876 gr Subst. gaben 12,1 cm_3 N_2 (15°, 745 mm)

$C_{10}H_{23}N \cdot HCl$	Ber. C 62,01	H 12,40	N 7,23%
	Gef. „ 61,33	„ 12,49	„ 7,49%
	„ 61,86	„ 12,53%	

Analyse des Oxalates:

0,1972 gr Subst. gaben 0,4203 gr CO_2 und 0,1802 H_2O

$C_{10}H_{23}N \cdot C_2H_2O_4$	Ber. C 58,30	H 10,12%
	Gef. „ 58,13	„ 10,22%

Die Analysenzahlen zeigen, dass es sich um die Salze der sekundären Base, des bisher noch nicht dargestellten *Di(amyl)-amins* handelt.

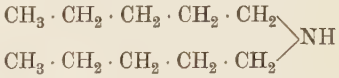
Die Reduktion liefert keine primäre Base und verläuft ganz in der Richtung der sekundären Base hin, womit die vollständige Analogie mit der Reduktion des iso-Butylcyanides festgestellt ist.

Zusammenstellung.

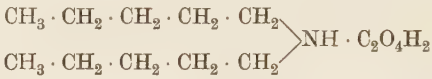
1. Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin.
2. Reduktion von o-Nitrobenzylcyanid zu o-Aminobenzyl-cyanid.
3. Reduktion von p-Nitrobenzylcyanid zu p-Aminophenyl-äthylamin.
4. Reduktion von p-Nitrobenzonitril zu p-Aminobenzaldehyd.
5. Reduktion von m-Nitrobenzonitril zu m-Aminobenzaldehyd.
6. Reduktion von o-Nitrobenzonitril zu Anthranilsäureamid.
7. Reduktion von o-Nitrobenzalanilin zu o-Aminobenzyl-anilin.
8. Reduktion von p-Cyanchinolin zu 6-Aminomethyl-2,3-Dihydrochinolin.
9. Reduktion von o-Nitranilin zu o-Phenylendiamin.
10. Reduktion von Propionitril.
11. Reduktion von n-Butylcyanid zum n-Di(amyl)amin.

Neu dargestellt und beschrieben wurden folgende Körper:

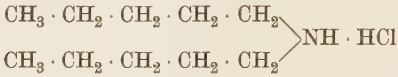
1. das *n-Di(amyl)amin*



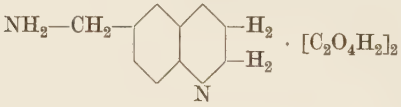
2. das *Oxalat* des *n-Di(amyl)amins*



3. das *Chlorhydrat* des *n-Di(amyl)amins*



4. das *Dioxalat* des *6-Amino-methyl-2,3-Dihydrochinolins.*



CURRICULUM VITAE

Am 8. März 1892 wurde ich, *Henry Vogler*, in Saarbrücken geboren, als Sohn des verstorbenen Julius Vogler, Agent, und seiner Gattin Maria geb. Jung, aus Monzingen bei Bad Kreuznach. Dort verlebte ich einen grossen Teil meiner Kindheit bei meinem Grossvater, Sanitätsrat Dr. Ernst Vogler, der mich schon früh für das medizinische Studium bestimmte. Dieser Plan wurde aber durch widrige Schicksalsschläge vereitelt; meine Eltern siedelten nach Frankfurt a. M. über, wo ich nach Absolvierung der Elementarschule den kaufmännischen Beruf ergreifen musste. Im Jahre 1912—1913 besuchte ich noch die Ecole supérieure de Commerce in Neuenburg und konnte mich nach dem Ableben meines Grossvaters auf die Matura zum spätern Studium der Chemie vorbereiten. Infolge des plötzlichen Kriegsausbruches wurde ich am 2. August 1914 als Rekrut eingezogen und leistete als Intendanturassistent in Russland, Frankreich und Belgien Kriegsdienste. Wegen einer im Sommer 1917 zugezogenen Krankheit wurde ich ein Jahr später zur Erholung nach der Schweiz entlassen und endgültig im Oktober 1918 vom deutschen Heeresdienst befreit. Erst 1919 war mein Gesundheitszustand wieder vollständig gut und konnte ich mich für die Matura vorbereiten. Im Frühjahr 1920 erwarb ich in Freiburg i. B. das Reifezeugnis und besuchte von diesem Zeitpunkte an die Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Zuerst arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. F. Fichter in der anorganischen, dann bei Herrn Prof. Dr. H. Rupe in der organischen Abteilung. Im Januar 1922 absolvierte ich das Vorexamen in physikalischer und anorganischer, ein Jahr später dasjenige in organischer Chemie. Dann begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Rupe die vorliegende Arbeit und konnte dieselbe im Wintersemester 1924/25 abschliessen. Ich gestatte mir, an dieser Stelle meinem

verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Rupe, für alle die vielen Ratschläge und Belehrungen meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: *A. Bernoulli, Fr. Bürki, St. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, P. Ruggli, H. Rupe, A. Schmid, G. Senn, H. Veillon, H. Zickendraht* und *F. Zschokke.*

Allen meinen verehrten Lehrern fühle ich mich zu aufrichtigem Dank verpflichtet, namentlich aber den Herren Professoren *H. Rupe, F. Fichter, A. Bernoulli* und *F. Zschokke.*